

令和 6 年 6 月 6 日現在

機関番号：16301

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05150

研究課題名（和文）プラスチック代替紙製品における原料と製品のサイクルが同じとなる資源循環モデル

研究課題名（英文）A resource recycling model in which the cycle of raw materials and products in paper products replacing plastics is the same.

研究代表者

伊藤 弘和 (Ito, Hirokazu)

愛媛大学・紙産業イノベーションセンター・准教授

研究者番号：10537822

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,000,000円

研究成果の概要（和文）：石油資源由来プラスチック使用量削減の手段の一つとして活用されている耐水紙をウッドプラスチック（WPC）添加材にリサイクルする手法を検証した。研究のポイントは、耐水紙廃材から、含有する樹脂成分をパルプの表面処理材に変換し、WPCに対し、高い補強性を付与、高相容かつ高分散な繊維に変換する技術となる。具体的には、耐水紙を乾式粉碎し、補強効果の高い多分岐繊維並びに、耐水紙中の樹脂成分を酸変性樹脂化し、多分岐繊維の表面処理技術を確立した。また、この繊維をWPCに添加し、機能向上を実現した。さらに、このメカニズムから、酸変性樹脂を耐水紙の中間層に用いることで、WPC添加材に適した耐水紙作製条件も確立した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現状、耐水紙のリサイクルは、パルプのみ古紙としてリサイクルされているが、樹脂分は焼却処分されている。今後、脱プラを背景に耐水紙利用が拡大した場合、廃棄される樹脂分も増加し、脱炭素の観点からは課題となる。本研究は、この樹脂分もマテリアルリサイクルしている点、古紙利用に比べるとウッドプラスチック（WPC）添加材は付加価値が高い点から、耐水紙の新たなリサイクル法である。一方、WPCは、エクステリアを中心に、汎用な材料であるが、建築物の高寿命化ニーズから、さらなる耐久性向上が求められており、このニーズに適合している。

研究成果の概要（英文）：A method of recycling water-resistant paper into wood plastic (WPC) additives, which is utilized as a means of reducing the use of petroleum-derived plastics, was studied. The key point of the study, it is the technology to convert the resin components contained in waste water-resistant paper into pulp surface treatment material, and to convert it into highly compatible and highly dispersed fibers that provide high reinforcing properties to WPC. Specifically, water-resistant paper was dry-milled to produce highly reinforcing fibrillation fibers, and the resin component in water-resistant paper was converted to acid-modified resin to establish a surface treatment technology for fibrillation fibers. This fiber could be also added to WPC to improve its functionality. Furthermore, based on this mechanism, it also established the conditions for making water-resistant paper suitable for WPC additives by using acid-modified resins as the intermediate layer of water-resistant paper.

研究分野：複合材料

キーワード：リサイクル ウッドプラスチック

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

本研究は、以下の3点の課題から、本研究の着想に至った。

(1)耐水紙のリサイクルにおける課題

紙基材表面(あるいは両面)をプラスチック等の樹脂材料でラミネートした耐水紙は、近年、脱プラを背景に拡大している。しかしながら現状、耐水紙は禁忌品扱いで、古紙のリサイクル対象ではなく、多くが焼却処分されている。牛乳パック等一部の耐水紙でリサイクルは実施されているが、紙分(パルプ)と樹脂分を分離し、紙分は古紙として利用されるが、樹脂分は、焼却処分されている。

(2)ライフサイクルから見た紙素材

紙素材は、木材等の植物を原料にしている、いわゆるカーボンニュートラル材料である。また、使用后、古紙へのリサイクル率も60%以上ある。しかしながら、古紙として利用できるリサイクル回数は数回程度であり、素材のライフサイクルとしては、概ね5年程度である。一方、紙の原料となる木材は、成長の早いユーカリでも約10年必要とし、紙素材の普及が拡大すれば、今後、原料となる木材とのマテリアルバランスが問題となる。

(3)ウッドプラスチック(WPC)の高耐久化

木粉とプラスチックの複合材であるWPCは、エクステリアを中心に拡大しており、この分野での市場シェアは50%以上で、20~40千t/年の国内需要がある。近年、住宅の高寿命化に伴い、エクステリア用途においても、高耐久へのニーズが不可欠となっている。ここで、WPCは、木材に比べれば高い耐久性を有しているものの、木粉が50%以上添加されているため、長期の風雨による劣化は生じてしまうことから、WPCにおける耐久性向上は、必須な技術課題となる。

2. 研究の目的

本研究では、前述3つの課題の解決につながる「耐水紙廃材から、WPCが高耐久となる添加材に変換することで、紙の原料となる植物の成長と紙素材のライフサイクルを同等以上とする等価な炭素循環」が目的となる。具体的には、以下の2点がポイントとなる。

(1)環境面

耐水紙中の樹脂分を活用したマテリアルリサイクルによる焼却される廃棄物の削減とWPCの吸水における性能低下軽減による製品寿命の延命から、カーボンポジティブな社会への貢献

(2)産業面

高付加価値かつ新規需要となる耐水紙リサイクル製品と高リサイクルを前提とした脱プラ用途耐水紙技術による耐水紙市場の拡大から、国内紙産業の事業発展

3. 研究の方法

本研究では、「耐水紙からWPCの機能向上に寄与する添加材の開発」、「WPC機能向上に寄与する耐水紙の開発」の2点を実現するために、以下3点の研究を実施する。

(1)耐水紙廃材からWPC機能化添加材用の表面処理パルプ繊維の合成

湿式粉碎を用いれば、パルプ繊維の多分岐化は容易であるが、本研究では、WPCの添加材のため、湿潤状態のパルプは乾燥する必要で、製造コストに反映してしまう。本研究では、乾式粉碎にて多分岐化する手法を粉碎メッシュの径で調整をした。

対象とする耐水紙の樹脂分はポリエチレン(PE)やポリプロピレン(PP)等のオレフィン樹脂である。これらオレフィン樹脂は、過酸化剤と無水マレイン酸により酸変性樹脂化¹⁾が可能となる。一方、パルプに酸変性樹脂を添加し、熔融混練を実施することで、パルプ繊維表面を表面処理することで、樹脂への分散性や相容性の高い表面処理パルプが得られる。本研究では、オレフィン樹脂(PE)とパルプが混在している耐水紙を多分岐粉碎したものを原料に、この2系統の工程を同時実施することで表面処理パルプを合成した。

(2)WPCへの表面処理パルプ添加の効果

表面処理パルプの分散性ならびに相容性を評価するため、表面処理パルプ単体での複合材評価を実施した。表面処理パルプ添加量はPEに対し、30%とした。

表面処理パルプを市販のWPCコンパウンドに添加し、各種特性に与える効果を検証した。なお、ここでの木粉+表面処理パルプ添加量は25%とし、木粉に対して表面処理パルプを置換する配合にて実施した(総樹脂量を統一)。

(3)WPC機能化添加材に効果のある耐水紙

オレフィン樹脂仕様の耐水紙を容器等のプラスチック代替製品に展開するためには、PETレベルのバリア性が必須となる。オレフィン樹脂仕様の耐水紙におけるバリア性向上としては、様々な手法が想定されるが、ここでは、この耐水紙が、(2)で検証するWPC機能化添加材としてリサイクル可能な手法でのバリア性向上の技術を検証した。

4. 研究成果

(1)耐水紙廃材からWPC機能化添加材用の表面処理パルプ繊維の合成

乾式粉碎は繊維長も短くなるため、繊維長が0.5~1.0mm、繊維径が10~20 μ mとなるメッシュ

を選定し、その中で多分岐化となる条件を検証した。図4-1には、メッシュ径とフィブリル化率の関係を示す。本評価では、多分岐化をフィブリル率で評価した。メッシュ径が大きくなるほど、フィブリルが増加している。これは、粉碎機内での滞留時間が影響していると考えられる。

表4-1には、多分岐状に粉碎した耐水紙を用いた表面処理パルプ合成時の配合を示す。なお、ここで用いた耐水紙は、紙素材：PE = 80 : 20 の組成比である。表面処理はラボナーダーで、60rpm、190、10分の条件で実施した。表4-2には、各表面処理パルプの分子量分布結果を示す。過酸化剤、無水マレイン酸無添加 (No.1) 過酸化剤のみ添加 (No.2) は、平均分子量に変化がない。に対し、過酸化剤が添加されると重量平均分子量 (Mw) が減少する。しかしながら、Mw/Mn は、過酸化剤添加の表面処理パルプ (No.2) のほうが大きくなっている。これは、分子量が長いPEが増加したためと考えられ、過酸化剤添加により、架橋したことが示唆される。一方、無水マレイン酸が添加されると Mw は減少し、添加量が多いほど、その現象は大きい。さらに Mw/Mn も減少している。このことから、無水マレイン酸が添加されると PE の架橋が抑制されたと推察される。これは、過酸化剤で生じたラジカルに無水マレイン酸がグラフトしたことが要因と考えられる。

(2)WPC への表面処理パルプ添加の効果

図4-2には、表面処理パルプ添加PEのMFRを示す。過酸化剤、無水マレイン酸無添加 (No.1) 過酸化剤のみ添加 (No.2) 表面処理パルプ添加PEは、無水マレイン酸のみ添加 (No.3) 過酸化剤、無水マレイン酸添加 (No.4、5) に比べ低いMFRを示した。これは、PE中での分散性に影響していると考えられる。一方、No.3は無水マレイン酸のみ添加であるため、耐水紙中のPE分は酸変性樹脂化されていないにもかかわらず、分散性が向上した。これは、無水マレイン酸がセルロース側に作用し、分散性向上に寄与したためと予想される²⁾。また、過酸化剤と無水マレイン酸を添加した表面処理パルプ添加PEは、高いMFRを示し、これは、パルプ表面に酸変性樹脂が表面処理され、PEへの分散性が向上したためと考えられる。表4-3には、各種表面処理パルプ添加PEの引張試験結果を示す。過酸化剤、無水マレイン酸無添加 (No.1) 過酸化剤のみ添加 (No.2) の表面処理パルプ添加PEは、ベースPEとほぼ同じ強度であったが、無水マレイン酸添加 (No.3) 過酸化剤、無水マレイン酸添加 (No.4、5) の表面処理パルプ添加PEは、パルプ繊維の補強効果が発現した。無水マレイン酸のみ添加の表面処理パルプ添加PE (No.3) は、MFRでも考察したとおり、分散性向上、過酸化剤、無水マレイン酸添加の表面処理パルプ添加PE (No.4、5) は、酸変性樹脂化による分散性+相容性の効果により、さらに高い補強効果を示した。加えて、過酸化剤、無水マレイン酸添加の表面処理パルプにて、無水マレイン酸量が多い表面処理パルプ添加PE (No.5)は、破断伸びが向上している。これは、無水マレイン酸のグラフト率が高くなることで、よりパルプと樹脂との密着接点が増加したためと考察される。

図4-3には、WPCにて木粉の一部を表面処理パルプにて各添加量で置換したWPCの粘度を示す。パルプ置換量が増加すると粘度が上昇するが、その上昇幅は少ない。これは、パルプが均質に分散しているためと予想される。図4-4には、表面処理パルプ置換量と引張強度の関係を示す。パルプ置換量が増加すると引張強度も増加する傾向である。パルプによる強度発現は、木粉に比べ、アスペクト比の大きいパルプによる繊維補強効果ではあるが、この効果発現には、パルプ繊維の分散性と相容性は前提で、本研究における表面処理パルプ化手法は、WPC添加材として適したものであると言える。図4-5には、表面処理パルプ添加WPCの70日吸水後の破断伸び減少率を示す。表面処理パルプを添加することで、吸水後も破断時の伸び量に変化がないことが分かる。表面処理パルプ添加により、耐水性が大幅に向上している。

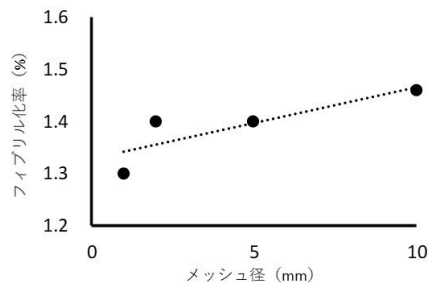


図4-1 メッシュ径とフィブリル化率の関係

表4-1 表面処理パルプの配合 (重量部)

No.	1	2	3	4	5
耐水紙粉砕物	100	100	100	100	100
過酸化剤	-	0.12	-	0.12	0.24
無水マレイン酸	-	-	0.48	0.48	0.48

表4-2 表面処理パルプ樹脂分の分子量分布

No.	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn
1	0.45×10^5	2.2×10^5	9.4×10^5	4.9
2	0.37×10^5	1.9×10^5	7.9×10^5	5.2
4	0.36×10^5	1.0×10^5	3.2×10^5	2.9
5	0.24×10^5	0.51×10^5	0.95×10^5	2.1

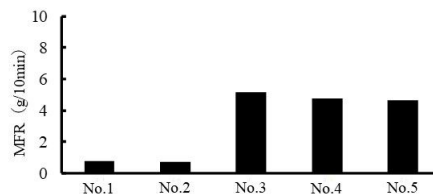


図4-2 各種表面処理パルプ添加PEのMFR

表4-3 各種表面処理パルプ添加PEの引張試験

	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5
引張強度 (MPa)	15.6	15.3	22.8	26.0	26.7
弾性率 (GPa)	1.7	1.5	1.4	1.6	1.5
破断伸び (%)	2.0	2.1	3.6	5.5	6.2

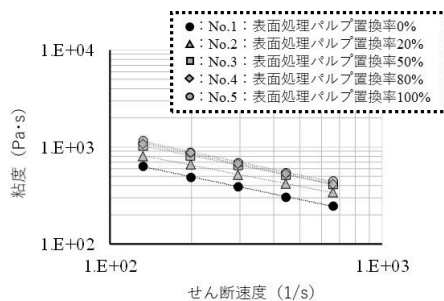


図4-3 表面処理パルプ置換WPCの流動性

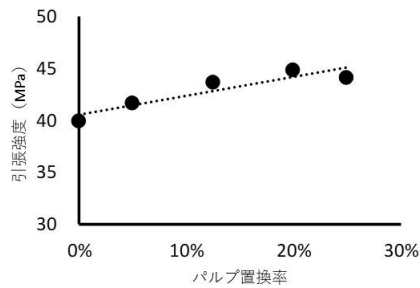


図4-4 表面処理パルプ置換WPCの引張強度

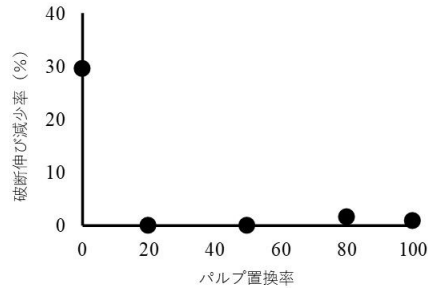


図4-5 表面処理パルプ置換WPC70日吸水後の破断伸び減少率

(3)WPC 機能化添加材に効果のある耐水紙

(2)の検証結果から、酸変性樹脂の介在は、WPC 機能化に対してプラスに働いている。一方、耐水紙において、オレフィン樹脂と紙基材の密着向上において、中間層として酸変性樹脂が用いられている。しかしながら、酸変性樹脂中間層は密着には効果があるが、バリア性には効果がない。そこで、この中間層にバリア性付与を着想し、WPC 機能化添加材として、マイナスにはならないセルロースナノファイバー (CNF) で検証した (図 4-6)。図 4-7 には、酸変性樹脂中間層に CNF を添加した PP シートの引張強度を示す。酸変性樹脂を配することで、強度は向上し、CNF 添加によりさらに向上した。しかしながら、CNF5%添加の場合、強度が低下する傾向があり、添加には、最適値があると考えられる。酸変性樹脂は強度の低い樹脂であるので、相容性向上と機械的強度はトレードオフの関係である。CNF 添加は、酸変性樹脂の補強にも寄与していると考えられる。表 4-4 には、これら各シートのバリア性を示す。本研究は、バリア性を透過度で評価した。酸変性樹脂層を設けることで透過性は減少したが、これは厚みの影響も考えられる。しかしながら、CNF を添加することで、透過性は大幅に低減し、PET 以上の効果を示している。酸変性樹脂は、WPC に対して相容化の向上等プラス効果は前述通りで、かつ、CNF 添加により、元来強度の弱い酸変性樹脂を補強することから、WPC 添加材用の耐水紙処理としては適していると判断する。

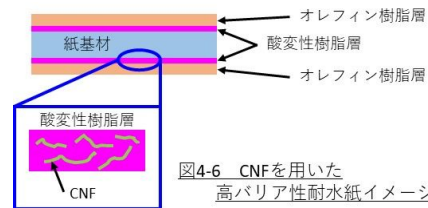


図4-6 CNFを用いた高バリア性耐水紙イメージ

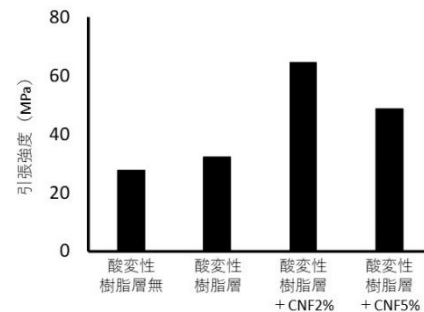


図4-7 耐水紙中間層へのCNF添加による引張強度

表4-4 CNF酸変性樹脂中間層形成によるバリア性

	透過度 (cc・m ² ・24hr・atm)	
	O ₂	N ₂
酸変性樹脂層無	6.05 × 10 ³	6.07 × 10 ³
酸変性樹脂層有	2.36 × 10 ³	2.44 × 10 ³
2%CNF酸変性樹脂層	0.00	0.00

本研究の予備的評価として、表面処理パルプ添加 WPC の CNF 化を実現した。この CNF はオレフィン樹脂分および酸変性樹脂分を含有しているため、ここで評価した高バリア性耐水紙の酸変性樹脂中間層に活用できる。現時点では、表面処理パルプ添加 WPC 廃材分の樹脂のさらなる変性 (特に塗工性を高める低分子化) や CNF 化における量産手法等の課題はあるが、廃材の高付加価値用途としては意義のある手法である。

(4)総括

本研究の目標である「耐水紙のリサイクルとして、これまで廃棄されてきた樹脂成分も活用したプラスチック用の表面処理パルプ繊維の合成」、「表面処理パルプ繊維を用いた WPC の機能性向上」、「脱プラ用途拡大につながる高バリア性かつ使用後は WPC の添加材としてリサイクルできる耐水紙のスペック」を達成した。また、表面処理パルプ添加 WPC 廃材を高バリア性耐水紙の CNF 酸変性樹脂中間層への利用を見出したことから、耐水紙における焼却しない、すなわちクローズドリサイクルの可能性が予見され、「等価以上の炭素循環」に寄与できると結論する。

<引用文献>

- 1)青木, ポリプロピレン系複合材料における無水マレイン酸変性 PP の機能と役割, 日本接着学会誌, 57(2), 2021
- 2)Iwamoto,S, et.al, 3nm Thick Lignocellulose Nanofibers Obtained from Esterified Wood with Maleic Anhydride, ACS Macro letter, 4(1), 2015

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 伊藤弘和、内村浩美、潟岡陽、大峠慎二、小島陽一、小堀光、鈴木滋彦	4. 巻 78(5)
2. 論文標題 木粉ブレンドによる混練型WPCの混練せん断制御	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 木材工業	6. 最初と最後の頁 183-189
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 潟岡陽、秀野晃大、深堀秀史、福垣内暁、藪谷智規、内村浩美、神原聖史、伊藤弘和
2. 発表標題 異なる粉碎法によるリサイクルパルプ/ポリエチレン複合材料の機械的特性
3. 学会等名 日本エネルギー学会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 プラスチック用添加材、樹脂複合材及びこれらの製造方法	発明者 愛媛大学、AIPA、愛媛県	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2024-46847	出願年 2024年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	秀野 晃大 (Hideno Akihiro) (30535711)	愛媛大学・紙産業イノベーションセンター・講師 (16301)	
研究分担者	深堀 秀史 (Fukahori Syuuji) (70617894)	愛媛大学・紙産業イノベーションセンター・准教授 (16301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------